



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 199 53 433 A 1**

⑤1 Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**C 23 C 14/24**  
C 23 C 14/02

②1 Aktenzeichen: 199 53 433.0  
②2 Anmeldetag: 6. 11. 1999  
④3 Offenlegungstag: 10. 5. 2001

⑦1 Anmelder:  
Bauer, Michael, Dr., 79299 Wittnau, DE

⑦2 Erfinder:  
gleich Anmelder

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

⑤4 Verfahren zur Herstellung hafter, strukturierbarer Metallbeschichtungen

⑤7 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung hafter Beschichtungen auf einem anorganischen oder organischen Substrat, dadurch gekennzeichnet, dass man in einem ersten Schritt

a) auf das anorganische oder organische Substrat ein Niedertemperatur-Plasma oder eine Corona-Entladung einwirken lässt, anschließend das Plasma oder die Corona-Entladung abschaltet, in einem weiteren Schritt

b) einen oder mehrere Photoinitiatoren, enthaltend mindestens eine ethylenisch ungesättigte Gruppe, unter Vakuum oder bei Normaldruck auf das anorganische und organische Substrat aufbringt und mit den dort entstandenen Radikalstellen reagieren lässt, und

c) auf das so mit Photoinitiator vorbeschichtete Substrat ein Metall, Halbmetall- oder Metalloxid aus der Gasphase abscheidet und nachträglich durch Belichtung durch die nachfolgend aufgebraute Schicht hindurch einen besonders ausgeprägten Haftvermittlereffekt erzeugt.

Weitere Gegenstände der Erfindung sind die Verwendung von Photoinitiatoren mit mindestens einer ethylenisch ungesättigten Gruppe zur Herstellung solcher Schichten sowie die hafteren Beschichtungen selbst.

DE 199 53 433 A 1

DE 199 53 433 A 1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung gut haftender metallischer Beschichtungen auf anorganischen oder organische Substraten. Weitere Gegenstände der Erfindung sind die Verwendung von Photoinitiatoren mit mindestens einer ethylenisch ungesättigten Gruppe zur Herstellung solcher Schichten sowie die haftfesten Beschichtungen selbst.

Die Haftung von metallischen Schichten auf anorganischen oder organischen Substraten, insbesondere auf Polyimid aber auch auf unpolaren Substraten wie Polyethylen, Polypropylen oder fluorhaltigen Polyolefinen, wie sie unter dem Handelsnamen Teflon® bekannt sind, ist häufig nicht ausreichend, so dass zusätzliche Beschichtungsmassnahmen getroffen werden müssen, um zu zufriedenstellenden Ergebnissen zu kommen. Eine Möglichkeit besteht darin, zunächst spezielle Grundierungslacke, sogenannte Primer, aufzubringen und auf diese dann erst die gewünschten Beschichtung aufzubringen. Eine Alternative besteht in der meist gasphasengestützten Aufbringung von metallischen Haftvermittlern (sog. tiecoat), meist dünnste Chromzwischenschichten (W. Bondzio et al. Vortrag 7. NDVaK, Dresden, 14./15.10.99). Auch hier sind jedoch aufwendige Vorbehandlungsprozesse notwendig. Zudem besteht nicht die Möglichkeit, die Haftfestigkeit dieses tiecoats definiert zu strukturieren.

Eine weitere Möglichkeit besteht darin, die zu beschichtenden Substrate einer Plasma- oder Coronabehandlung auszusetzen und danach zu beschichten, wobei dazwischen noch ein Pffropfprozess mit z. B. Acrylat Monomeren liegen kann (J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 31, 1307-1314 (1993).

Die Erzeugung von Niedertemperatur-Plasmen und die plasmaunterstützte Abscheidung dünner organischer oder anorganischer Schichten sind seit längerem bekannt und beispielsweise von A. T. Bell, "Fundamentals of Plasma Chemistry" in "Technology and Application of Plasma Chemistry", herausgegeben von J. R. Holahan und A. T. Bell, Wiley, New York (1974) oder von H. Suhr, Plasma Chem. Plasma Process 3(1),1, (1983) beschrieben.

Es ist auch bekannt, dass beispielsweise Kunststoffoberflächen einer Plasmabehandlung unterzogen werden können und dadurch die nachfolgende Lackierung eine bessere Haftung zum Kunststoffsubstrat aufweist. H. J. Jacobasch et al. beschreiben dies in Farbe + Lack 99 (7), 602-607 (1993) für Niedertemperatur-Plasmen unter Vakuumbedingungen und J. Friedrich et al. in Surf. Coat. Technol. 59, 371-6 (1993) für Plasmen unter Vakuum bis zu Normaldruckbedingungen, wobei das Niedertemperatur-Plasma in eine Corona-Entladung übergeht.

Es wurde nun gefunden, dass man besonders gut haftende metallische Beschichtungen dadurch erreichen kann, dass man einen Photoinitiator, welcher mindestens eine ethylenisch ungesättigte Gruppe aufweist auf das zu beschichtende Substrat aufpfropft, das derart gepfropfte Substrat einer nachfolgenden PVD- oder PECVD-Metallisierung unterzieht und durch die aufgebrachte Metallschicht hindurch belichtet. Die erhaltenen Beschichtungen weisen eine überraschend gute Haftung auf. Die Vorbehandlungsschicht ist lagerstabil und weist auch nach mehrtägiger Lagerung bzw. Belichtung am Sonnenlicht keine nennenswerte Aktivitätseinbuße auf. Zudem kann durch selektive Belichtung durch eine Maske oder mit Hilfe eines Lasers nachträglich ein strukturierender Haftvermittlungseffekt erzeugt werden.

Das Verfahren lässt sich einfach durchführen und erlaubt einen hohen Durchsatz pro Zeiteinheit, da nur eine sehr dünne (10-100 nm) organische Haftvermittlerschicht erforderlich ist. Das Verfahren ist besonders gut geeignet für Werkstücke, welche aus verschiedenen Kunststoffen und/oder Metallen bzw. Gläsern zusammengesetzt sind und daher ohne Vorbehandlung unterschiedliche Haftungen an den verschiedenen Teilen aufweisen würden, bzw. die bei einer herkömmlichen Primerbehandlung unterschiedliche Affinitäten zu dem Grundierungsmittel zeigen.

Ein Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung haftfester Beschichtungen auf einem anorganischen oder organischen Substrat, dadurch gekennzeichnet, dass man in einem ersten Schritt

a) auf das anorganische oder organische Substrat ein Niedertemperatur-Plasma oder eine Corona-Entladung einwirken lässt, anschliessend das Plasma oder die Corona-Entladung abschaltet, in einem weiteren Schritt

b) einen oder mehrere Photoinitiatoren, enthaltend mindestens eine ethylenisch ungesättigte Gruppe, unter Vakuum oder bei Normaldruck auf das anorganische oder organische Substrat aufbringt und mit den dort entstandenen Radikallstellen reagieren lässt, und

c) auf das so mit Photoinitiator vorbeschichtete Substrat ein Metall, Halbmetall- oder Metalloxid aus der Gasphase abscheidet und nachträglich durch Belichtung durch die nachfolgend aufgebrachte Schicht hindurch einen besonders ausgeprägten Haftvermittlereffekt erzeugt.

Möglichkeiten Plasmen unter Vakuumbedingungen zu erhalten sind vielfach in der Literatur beschrieben worden. Die elektrische Energie kann dabei auf induktivem oder kapazitivem Wege eingekoppelt werden. Es kann sich um Gleichstrom oder Wechselstrom handeln, wobei die Frequenz des Wechselstroms von wenigen kHz bis in den MHz-Bereich variieren kann. Eine Einspeisung im Mikrowellenbereich (GHz) ist ebenfalls möglich.

Die Prinzipien der Plasmaerzeugung und Aufrechterhaltung sind zum Beispiel in den vorstehend erwähnten Übersichtsartikeln von A. T. Bell und H. Suhr dargestellt.

Als primäre Plasmagase können beispielsweise He, Argon, Xenon, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, Wasserdampf oder Luft verwendet werden.

Das erfindungsgemässe Verfahren ist an und für sich nicht empfindlich gegenüber der Einkopplung der elektrischen Energie.

Das Verfahren kann im Batch-Betrieb, beispielsweise in einer rotierenden Trommel oder bei Folien, Fasern oder Geweben im kontinuierlichen Betrieb durchgeführt werden. Diese Verfahren sind bekannt und im Stand der Technik beschrieben.

Das Verfahren ist auch unter Corona-Entladungsbedingungen durchführbar. Corona Entladungen werden unter Normaldruckbedingungen erzeugt, wobei als ionisiertes Gas am häufigsten Luft verwendet wird. Prinzipiell sind jedoch auch andere Gase möglich, wobei dann in einem abgeschlossenen System gearbeitet werden muss, um atmosphärische Luft fernzuhalten. Der Vorteil von Luft als Ionisierungsgas bei Corona-Entladungen liegt darin, dass in einer nach aussen offenen Apparatur gearbeitet und zum Beispiel eine Folie zwischen den Entladungs-Elektroden kontinuierlich durchge-

zogen werden kann. Solche Prozessanordnungen sind bekannt und z. B. in J. Adhesion Sci. Technol. Vol 7, No. 10, 1105, (1993) beschrieben.

Das zu behandelnde anorganische oder organische Substrat kann in beliebiger fester Form vorliegen. Bevorzugt liegt das Substrat in Form eines Pulvers, einer Faser, einer Folie oder als dreidimensionales Werkstück vor.

Bevorzugt ist das anorganische oder organische Substrat ein thermoplastisches, elastomeres, strukturvernetztes oder vernetztes Polymer, ein Metalloxid, ein Glas oder ein Metall.

Beispiele für thermoplastische, elastomere, strukturvernetzte oder vernetzte Polymere sind nachfolgend aufgeführt.

1. Polymere von Mono- und Diolefinen, beispielsweise Polypropylen, Polyisobutylen, Polybuten-1, Poly-4-methylpenten-1, Polyisopren oder Polybutadien sowie Polymerisate von Cycloolefinen wie z. B. von Cyclopenten oder Norbornen; ferner Polyethylen (das gegebenenfalls vernetzt sein kann), z. B. Polyethylen hoher Dichte (HDPE), Polyethylen hoher Dichte und hoher Molmasse (HDPE-HMW), Polyethylen hoher Dichte und ultrahoher Molmasse (HDPE-UHMW), Polyethylen mittlerer Dichte (MDPE), Polyethylen niedriger Dichte (LDPE), lineares Polyethylen niedriger Dichte (LLDPE), (VLDPE) und (ULDPE).

Polyolefine, d. h. Polymere von Monoolefinen, wie sie beispielhaft im vorstehenden Absatz erwähnt sind, insbesondere Polyethylen und Polypropylen, können nach verschiedenen Verfahren hergestellt werden, insbesondere nach den folgenden Methoden:

a) radikalisch (gewöhnlich bei hohem Druck und hoher Temperatur).

b) mittels Katalysator, wobei der Katalysator gewöhnlich ein oder mehrere Metalle der Gruppe IVb, Vb, VIb oder VIII enthält. Diese Metalle besitzen gewöhnlich einen oder mehrere Liganden wie Oxide, Halogenide, Alkoholate, Ester, Ether, Amine, Alkyle, Alkenyle und/oder Aryle, die entweder  $\pi$ - oder  $\sigma$ -koordiniert sein können. Diese Metallkomplexe können frei oder auf Träger fixiert sein, wie beispielsweise auf aktiviertem Magnesiumchlorid, Titan(III)chlorid, Aluminiumoxid oder Siliziumoxid.

Diese Katalysatoren können im Polymerisationsmedium löslich oder unlöslich sein. Die Katalysatoren können als solche in der Polymerisation aktiv sein, oder es können weitere Aktivatoren verwendet werden, wie beispielsweise Metallalkyle, Metallhydride, Metallalkylhalogenide, Metallalkyloxide oder Metallalkyloxane, wobei die Metalle Elemente der Gruppen Ia, IIa und/oder IIIa sind. Die Aktivatoren können beispielsweise mit weiteren Ester-, Ether-, Amin- oder Silylether-Gruppen modifiziert sein. Diese Katalysatorsysteme werden gewöhnlich als Phillips, Standard Oil Indiana, Ziegler (-Natta), TNZ (DuPont), Metallocen oder Single Site Katalysatoren (SSC) bezeichnet.

2. Mischungen der unter 1) genannten Polymeren, z. B. Mischungen von Polypropylen mit Polyisobutylen, Polypropylen mit Polyethylen (z. B. PP/HDPE, PP/LDPE) und Mischungen verschiedener Polyethylentypen (z. B. LDPE/HDPE).

3. Copolymere von Mono- und Diolefinen untereinander oder mit anderen Vinylmonomeren, wie z. B. Ethylen-Propylen-Copolymere, lineares Polyethylen niedriger Dichte (LLDPE) und Mischungen desselben mit Polyethylen niedriger Dichte (LDPE), Propylen-Buten-1-Copolymere, Propylen-Isobutylen-Copolymere, Ethylen-Buten-1-Copolymere, Ethylen-Hexen-Copolymere, Ethylen-Methylpenten-Copolymere, Ethylen-Hepten-Copolymere, Ethylen-Octen-Copolymere, Propylen-Butadien-Copolymere, Isobutylen-Isopren-Copolymere, Ethylen-Alkylacrylat-Copolymere, Ethylen-Alkylmethacrylat-Copolymere, Ethylen-Vinylacetat-Copolymere und deren Copolymere mit Kohlenstoffmonoxid, oder Ethylen-Acrylsäure-Copolymere und deren Salze (Ionomere), sowie Terpolymere von Ethylen mit Propylen und einem Dien, wie Hexadien, Dicyclopentadien oder Ethylidennorbornen; ferner Mischungen solcher Copolymere untereinander und mit unter 1) genannten Polymeren, z. B. Polypropylen/Ethylen-Propylen-Copolymere, LDPE/Ethylen-Vinylacetat-Copolymere, LDPE/Ethylen-Acrylsäure-Copolymere, LLDPE/Ethylen-Vinylacetat-Copolymere, LLDPE/Ethylen-Acrylsäure-Copolymere und alternierend oder statistisch aufgebaute Polyalkylen/Kohlenstoffmonoxid-Copolymere und deren Mischungen mit anderen Polymeren wie z. B. Polyamiden.

4. Kohlenwasserstoffharze (z. B. C<sub>3</sub>-C<sub>9</sub>) inklusive hydrierte Modifikationen davon (z. B. Klebrigmacherharze) und Mischungen von Polyalkylenen und Stärke.

5. Polystyrol, Poly(p-methylstyrol), Poly(-methylstyrol).

6. Copolymere von Styrol oder -Methylstyrol mit Dienen oder Acrylderivaten, wie z. B. Styrol-Butadien, Styrol-Acrylnitril, Styrol-Alkylmethacrylat, Styrol-Butadien-Alkylacrylat und -methacrylat, Styrol-Maleinsäureanhydrid, Styrol-Acrylnitril-Methylacrylat; Mischungen von hoher Schlagzähigkeit aus Styrol-Copolymeren und einem anderen Polymer, wie z. B. einem Polyacrylat, einem Dien-Polymeren oder einem Ethylen-Propylen-Dien-Terpolymeren; sowie Block-Copolymere des Styrols, wie z. B. Styrol-Butadien-Styrol, Styrol-Isopren-Styrol, Styrol-Ethylen/Butylen-Styrol oder Styrol-Ethylen/Propylen-Styrol.

7. Piropicopolymere von Styrol oder -Methylstyrol, wie z. B. Styrol auf Polybutadien, Styrol auf Polybutadien-Styrol- oder Polybutadien-Acrylnitril-Copolymere, Styrol und Acrylnitril (bzw. Methacrylnitril) auf Polybutadien; Styrol, Acrylnitril und Methylmethacrylat auf Polybutadien; Styrol und Maleinsäureanhydrid auf Polybutadien; Styrol, Acrylnitril und Maleinsäureanhydrid oder Maleinsäureimid auf Polybutadien; Styrol und Alkylacrylate bzw. Alkylmethacrylate auf Polybutadien, Styrol und Acrylnitril auf Ethylen-Propylen-Dien-Terpolymeren, Styrol und Acrylnitril auf Polyalkylacrylaten oder Polyalkylmethacrylaten, Styrol und Acrylnitril auf Acrylat-Butadien-Copolymeren, sowie deren Mischungen mit den unter 6) genannten Copolymeren, wie sie z. B. als sogenannte ABS-, MBS-, ASA- oder AES-Polymere bekannt sind.

8. Halogenhaltige Polymere, wie z. B. Polychloropren, Chlorkautschuk, chloriertes und bromiertes Copolymer aus Isobutylen-Isopren (Halobutylkautschuk), chloriertes oder chloresulfoniertes Polyethylen, Copolymere von Ethylen und chloriertem Ethylen, Epichlorhydrinhomo- und -copolymere, insbesondere Polymere aus halogenhaltigen Vinylverbindungen, wie z. B. Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid, Polyvinylfluorid, Polyvinylidenfluorid; sowie deren Copolymere, wie Vinylchlorid-Vinylidenchlorid, Vinylchlorid-Vinylacetat oder Vinylidenchlorid-Vinylace-

tal.

9. Polymere, die sich von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Säuren und deren Derivaten ableiten, wie Polyacrylate und Polymethacrylate, mit Butylacrylat schlagzäh modifizierte Polymethylmethacrylate, Polyacrylamide und Polyacrylnitrile.
10. Copolymere der unter 9) genannten Monomeren untereinander oder mit anderen ungesättigten Monomeren, wie z. B. Acrylnitril-Butadien-Copolymere, Acrylnitril-Alkylacrylat-Copolymere, Acrylnitril-Alkoxyalkylacrylat-Copolymere, Acrylnitril-Vinylhalogenid-Copolymere oder Acrylnitril-Alkylmethacrylat-Butadien-Terpolymere.
11. Polymere, die sich von ungesättigten Alkoholen und Aminen bzw. deren Acylderivaten oder Acetalen ableiten, wie Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, -stearat, -benzoat, -maleat, Polyvinylbutyral, Polyallylphthalat, Polyallyl-melamin; sowie deren Copolymere mit in Punkt 1 genannten Olefinen.
12. Homo- und Copolymere von cyclischen Ethern, wie Polyalkylenglykole, Polyethylenoxyd, Polypropylenoxyd oder deren Copolymere mit Bisglycidylethern.
13. Polyacetale, wie Polyoxymethylen, sowie solche Polyoxymethylene, die Comonomere, wie z. B. Ethylenoxyd, enthalten; Polyacetale, die mit thermoplastischen Polyurethanen, Acrylaten oder MBS modifiziert sind.
14. Polyphenylenoxide und -sulfide und deren Mischungen mit Styrolpolymeren oder Polyamiden.
15. Polyurethane, die sich von Polyethern, Polyestern und Polybutadienen mit endständigen Hydroxylgruppen einerseits und aliphatischen oder aromatischen Polyisocyanaten andererseits ableiten, sowie deren Vorprodukte.
16. Polyamide und Copolyamide, die sich von Diaminen und Dicarbonsäuren und/oder von Aminocarbonsäuren oder den entsprechenden Lactamen ableiten, wie Polyamid 4, Polyamid 6, Polyamid 6/6, 6/10, 6/9, 6/12, 4/6, 12/12, Polyamid 11, Polyamid 12, aromatische Polyamide ausgehend von m-Xylol, Diamin und Adipinsäure; Polyamide, hergestellt aus Hexamethyldiamin und Iso- und/oder Terephthalsäure und gegebenenfalls einem Elastomer als Modifikator, z. B. Poly-2,4,4-trimethylhexamethylen-terephthalamid oder Poly-mphenyl-iso-phthalamid. Block-Copolymere der vorstehend genannten Polyamide mit Poly-olefinen, Olefin-Copolymeren, Ionomeren oder chemisch gebundenen oder gepfropften Elastomeren; oder mit Polyethern, wie z. B. mit Polyethylenglykol, Polypropylenglykol oder Polytetramethylenglykol. Ferner mit EPDM oder ABS modifizierte Polyamide oder Copolyamide; sowie während der Verarbeitung kondensierte Polyamide ("RIM-Polyamidsysteme").
17. Polyhamstoffe, Polyimide, Polyamidimide, Polyetherimide, Polyesterimide, Polyhydantoine und Polybenzimidazole.
18. Polyester, die sich von Dicarbonsäuren und Dialkoholen und/oder von Hydroxycarbonsäuren oder den entsprechenden Lactonen ableiten, wie Polyethylenterephthalat, Polybutylenterephthalat, Poly-1,4-dimethylolcyclohexan-terephthalat, Polyhydroxybenzoate, sowie Block-Polyether-ester, die sich von Polyethern mit Hydroxylendgruppen ableiten; ferner mit Polycarbonaten oder MBS modifizierte Polyester.
19. Polycarbonate und Polyestercarbonate.
20. Polysulfone, Polyethersulfone und Polyetherketone.
21. Vernetzte Polymere, die sich von Aldehyden einerseits und Phenolen, Harnstoff oder Melamin andererseits ableiten, wie Phenol-Formaldehyd-, Harnstoff-Formaldehyd- und Melamin-Formaldehydharze.
22. Trocknende und nicht-trocknende Alkydharze.
23. Ungesättigte Polyesterharze, die sich von Copolyestern gesättigter und ungesättigter Dicarbonsäuren mit mehrwertigen Alkoholen, sowie Vinylverbindungen als Vernetzungsmittel ableiten, wie auch deren halogenhaltige, schwerbrennbare Modifikationen.
24. Vernetzbare Acrylharze, die sich von substituierten Acrylsäureestern ableiten, wie z. B. von Epoxyacrylaten, Urethan-acrylaten oder Polyester-acrylaten.
25. Alkydharze, Polyesterharze und Acrylharze, die mit Melaminharzen, Harnstoffharzen, Isocyanaten, Isocyanuraten, Polyisocyanaten oder Epoxidharzen vernetzt sind.
26. Vernetzte Epoxidharze, die sich von aliphatischen, cycloaliphatischen, heterocyclischen oder aromatischen Glycidylverbindungen ableiten, z. B. Produkte von Bisphenol-A-diglycidylethern, Bisphenol-F-diglycidylethern, die mittels üblichen Härtern wie z. B. Anhydriden oder Aminen mit oder ohne Beschleunigern vernetzt werden.
27. Natürliche Polymere, wie Cellulose, Naturkautschuk, Gelatine, sowie deren polymerhomolog chemisch abgewandelte Derivate, wie Celluloseacetate, -propionate und -butyrate, bzw. die Celluloseether, wie Methylcellulose; sowie Kolophoniumharze und Derivate.
28. Mischungen (Polyblends) der vorgenannten Polymeren, wie z. B. PP/EPDM, Polyamid/EPDM oder ABS, PVC/EVA, PVC/ABS, PVC/MBS, PC/ABS, PBTP/ABS, PC/ASA, PC/PBT, PVC/CPE, PVC/Acrylate, POM/thermoplastisches PUR, PC/thermoplastisches PUR, POM/Acrylat, POM/MBS, PPO/HIPS, PPO/PA 6.6 und Copolymere, PA/HDPE, PA/PP, PA/PPO, PBT/PC/ABS oder PBT/PET/PC.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung soll auch Papier als strukturvernetztes Polymer verstanden werden insbesondere in Kartonform, welcher noch zusätzlich mit beispielsweise Teflon® beschichtet sein kann. Derartige Substrate sind beispielsweise im Handel erhältlich.

Bevorzugt handelt es sich bei dem thermoplastischen, vernetzten oder strukturvernetzten Kunststoff um ein Polyimid, Polyolefin, Polyamid, Polyacrylat, Polycarbonat, Polystyrol oder um einen Acryl/Melamin-, Alkyd- oder Polyurethan-lack.

Besonders bevorzugt ist Polyimid, Polyester, Polycarbonat, Polyethylen und Polypropylen.

Die Kunststoffe können in Form von Folien, Spritzgussteilen, Extrusionswerkstücken, Fasern, Filzen oder Geweben vorliegen.

Als anorganische Substrate kommen vor allem Gläser, Metalloxide und Metalle in Betracht. Es kann sich dabei um Silikate und Halbmetall- oder Metalloxid Gläser handeln, die bevorzugt als Pulver mit mittleren Teilchendurchmessern von 10 nm bis 2000 nm vorliegen. Es kann sich sowohl um kompakte als auch poröse Teilchen handeln. Beispiele für Oxide und Silikate sind SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, MgO, NiO, WO<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Silikagele, Tone und Zeolithe. Bevorzugte anorganische Substrate neben den Metallen sind Silicagele, Aluminiumoxid, Titanoxid oder Glas und deren Gemische.

Zur Verwendung im erfindungsgemässen Verfahren sind grundsätzlich alle Photoinitiatoren, welche mindestens eine ethylenisch ungesättigte Gruppe aufweisen, geeignet.

Als metallische Substrate kommen insbesondere Fe, Al, Ti, Ni, Mo, Cr oder Stahllegierungen in Betracht.

Bevorzugt ist der Photoinitiator eine Verbindung der Formel I oder Ia

(RG)-A-(IN) (I),

(IN)-A-(RG')-A-(IN) (Ia),

worin

(IN) eine Photoinitiatorgrundstruktur ist,

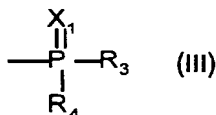
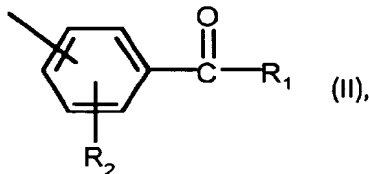
A für eine Spacergruppe oder eine Einfachbindung steht,

(RG) mindestens eine funktionelle ethylenisch ungesättigte Gruppe bedeutet, und

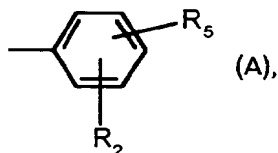
(RG') für einen zweiwertigen Rest, der mindestens eine funktionelle ethylenisch ungesättigte Gruppe enthält, steht.

Bevorzugt sind Verbindungen der Formel I oder Ia, worin

(IN) eine Photoinitiatorgrundstruktur der Formel (II) oder (III) ist

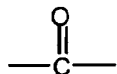


R<sub>1</sub> eine Gruppe (A), (B) oder (III) darstellt



-CR<sub>6</sub>R<sub>7</sub>R<sub>8</sub> (B);

R<sub>2</sub> für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, Halogen, die Gruppe (RG)-A- oder, falls R<sub>1</sub> für eine Gruppe (A) steht, zwei zur Carbonylgruppe orthoständige Reste R<sub>2</sub> zusammen auch für -S- oder

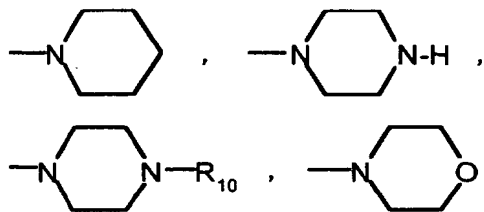


stehen können;

R<sub>3</sub> und R<sub>4</sub> unabhängig voneinander C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkanoyl, Phenyl oder Benzoyl ist, wobei die Reste Phenyl oder Benzoyl, jeweils gegebenenfalls mit Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylthio oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy substituiert sind;

R<sub>5</sub> Wasserstoff, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkoxy oder die Gruppe (RG)-A- bedeutet;

R<sub>6</sub> OR<sub>9</sub> oder N(R<sub>9</sub>)<sub>2</sub> ist oder für



oder SO<sub>2</sub>R<sub>9</sub> steht;

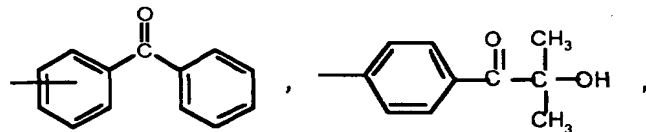
R<sub>7</sub> und R<sub>8</sub> jeweils unabhängig voneinander H, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-Alkenyl, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkoxy, Phenyl, Benzyl oder zusammen C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylen sind;

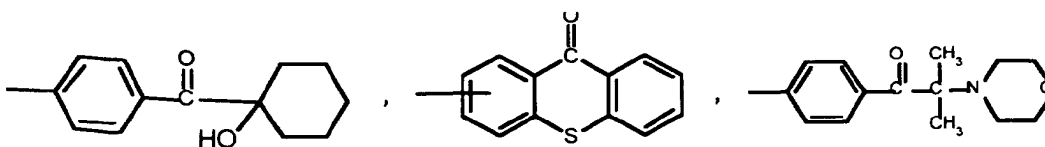
R<sub>9</sub> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkanoyl ist;

R<sub>10</sub> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl oder Phenyl ist; und

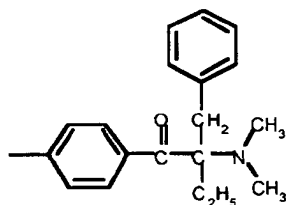
X<sub>1</sub> Sauerstoff oder Schwefel bedeutet.

Bevorzugt bedeutet in den Verbindungen der Formel I oder Ia (IN) eine Gruppe





oder



ist.

Bevorzugt sind Verbindungen der Formel I oder Ia, worin

A für eine Spacergruppe  $-Z-[(A_1)_a-Y]_c-[(A_2)_b-X]_d$  steht;

X, Y und Z jeweils unabhängig voneinander für eine Einfachbindung,  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-N(R_{10})-$ ,  $-(CO)-$ ,  $-(CO)O-$ ,  $-(CO)N(R_{10})-$ ,  $-O-(CO)-$ ,  $-N(R_{10})-(CO)-$  oder  $-N(R_{10})-(CO)O-$  stehen;

$A_1$  und  $A_2$  unabhängig voneinander  $C_1$ - $C_4$ -Alkylen,  $C_3$ - $C_{12}$ -Cycloalkylen, Phenylen, Phenylen- $C_1$ - $C_4$ -Alkylen oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkylen-Phenylen- $C_1$ - $C_4$ -Alkylen bedeuten;

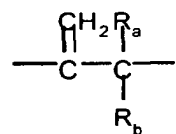
a, b, c und d unabhängig voneinander für die Zahlen 0 bis 4 stehen; und

$R_{10}$  wie vorstehend definiert ist.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel I oder Ia, worin A eine Spacergruppe  $-Z-[(CH_2)_a-Y]_c-[(CH_2)_b-X]_d$  ist und X, Y, Z, a, b, c und d die vorstehend angegebenen Bedeutungen haben.

Besonders bevorzugt in den Verbindungen der Formel I oder Ia stehen (RG) für  $R_cR_bC = CR_a$ .

(RG') für



und

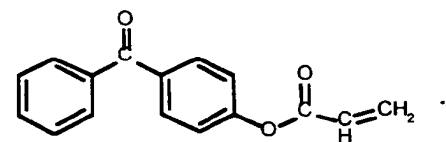
$R_a$ ,  $R_b$ ,  $R_c$  jeweils für H oder  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl, insbesondere H oder  $CH_3$ .

Die Herstellung solcher Photoinitiatorverbindungen ist dem Fachmann geläufig und bereits in einer Vielzahl von Publikationen beschrieben.

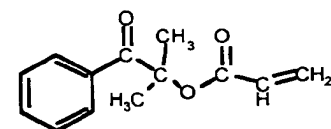
So lassen sich z. B. ungesättigte Gruppen enthaltende Verbindungen durch Umsetzung von 4-[2-Hydroxyethoxy]-benzoyl-2-hydroxy-1-methyl-ethan (Irgacure® 2959, Ciba Spezialitätenchemie) mit Isocyanaten enthaltend Acryloyl- oder Methacryloylgruppen oder anderen Acryloyl- oder Methacryloylgruppen enthaltenden Verbindungen herstellen, Vgl. z. B. US 4922004.

Den nachstehend angegebenen Publikationen sind konkrete Beispiele für geeignete Photoinitiatorverbindungen mit ethylenisch ungesättigter Funktion, sowie deren Herstellung zu entnehmen:

Ungesättigte Aceto- und Benzophenonderivate sind beispielsweise in US 3214492, US 3429852, US 3622848 und US 4304895 beschrieben, z. B.

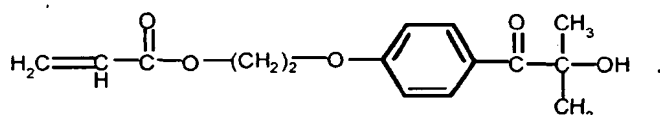


Copolymerisierbare, ethylenisch ungesättigte Acetophenonverbindungen, sind beispielsweise US 4922004 zu entnehmen, z. B.

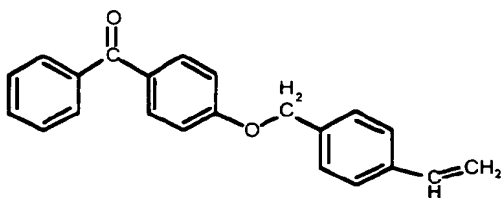


oder

65



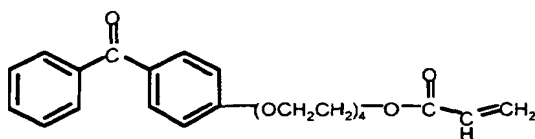
2-Acryloyl-thioxanthon ist in Eur. Polym. J. 23. 985 (1987) publiziert.  
Beispiele wie



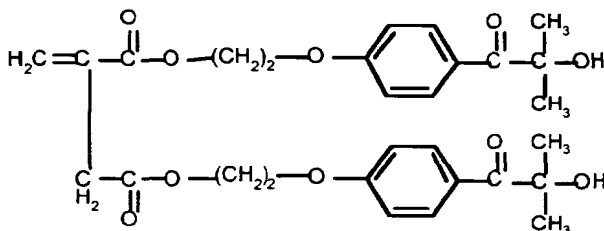
sind in der DE 28 18 763 dargestellt.

Weitere ungesättigte carbonatgruppenhaltige Photoinitiator-Verbindungen sind der EP 377191 zu entnehmen.

Uvecryl® P36, der Firma UCB, ist ein durch Ethylenoxideinheiten mit einer Acrylfunktion verbundenes Benzophenon (vgl. Technical Bulletin 2480/885 (1985) der Firma UCB oder New. Polym. Mat. 1, 63 (1987)):

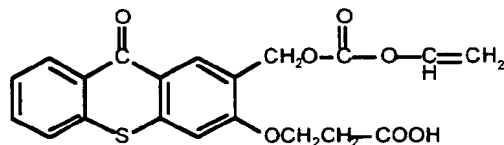


In Chem. Abstr. 228: 283649r ist



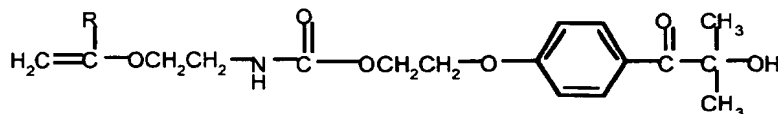
publiziert.

Der DE 195 01 025 sind weitere ethylenisch ungesättigte geeignete Photoinitiatorverbindungen zu entnehmen. Beispiele sind 4-Vinyloxycarbonyloxybenzophenon, 4-Vinyloxycarbonyloxy-4'-chlorbenzophenon, 4-Vinyloxycarbonyloxy-4'-methoxybenzophenon, N-Vinyloxycarbonyl-4-aminobenzophenon, Vinyloxycarbonyloxy-4'-fluorbenzophenon, 2-Vinyloxycarbonyloxy-4'-methoxybenzophenon, 2-Vinyloxycarbonyloxy-5-fluor-4'-chlorbenzophenon, 4-Vinyloxycarbonyloxyacetophenon, 2-Vinyloxycarbonyloxyacetophenon, N-Vinyloxycarbonyl-4-aminoacetophenon, 4-Vinyloxycarbonyloxybenzil, 4-Vinyloxycarbonyloxy-4'-methoxybenzil, Vinyloxycarbonylbenzoinether, 4-Methoxybenzoin-vinyloxycarbonylether, Phenyl(2-vinyloxycarbonyloxy-2-propyl)-keton, (4-Isopropylphenyl)-(2-vinyloxycarbonyloxy-2-propyl)-keton, Phenyl-(1-vinyloxycarbonyloxy)-cyclohexylketon, 2-Vinyloxycarbonyloxy-9-fluorenol, 2-(N-Vinyloxycarbonyl)-9-aminofluorenol, 2-Vinyloxycarbonyloxymethylanthrachinon, 2-(N-Vinyloxycarbonyl)-aminoanthrachinon, 2-Vinyloxycarbonyloxythioxanthon, 3-Vinyloxycarbonyloxythioxanthon oder

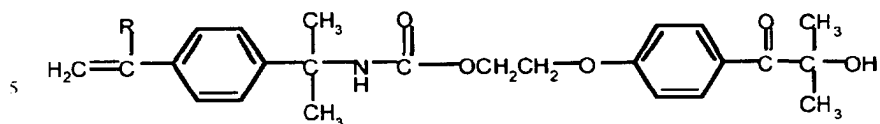


In US 4672079 ist unter anderem die Herstellung von 2-Hydroxy-2-methyl(4-vinylpropylphenon), 2-hydroxy-2-methyl-p-(1-methylvinyl)propylphenon, p-Vinylbenzoylcyclohexanol, p-(1-methylvinyl)benzoyl-cyclohexanol offenbart.

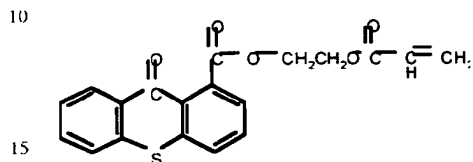
Geeignet sind auch die in JP Kokai Hei 2-292307 beschriebenen Umsetzungsprodukte aus 4[2-Hydroxyethoxy]-benzoyl-1-hydroxy-1-methyl-ethan (Irgacure® 2959, Ciba Spezialitätenchemie) und Isocyanaten enthaltend Acryloyl oder Methacryloylgruppen, beispielsweise



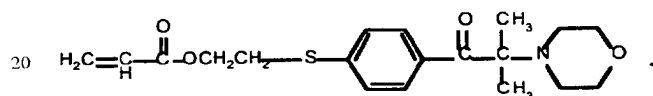
oder

(mit R = H oder CH<sub>3</sub>).

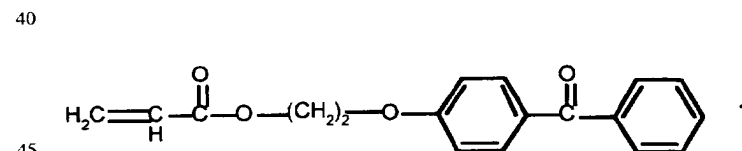
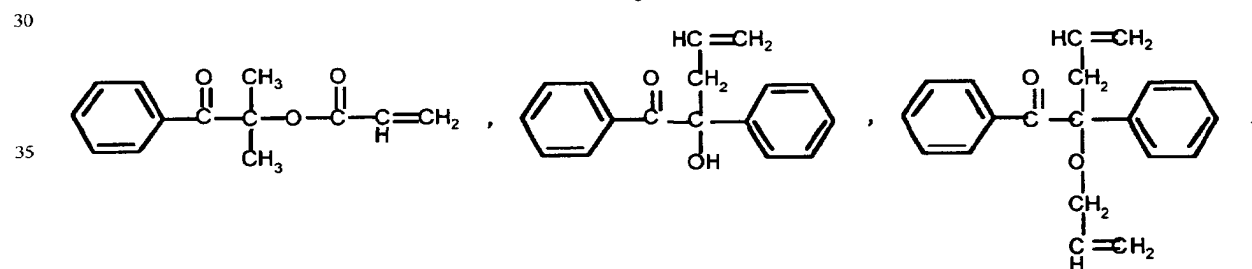
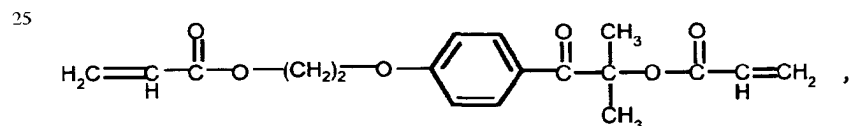
Weitere Beispiele für geeignete Photoinitiatoren sind



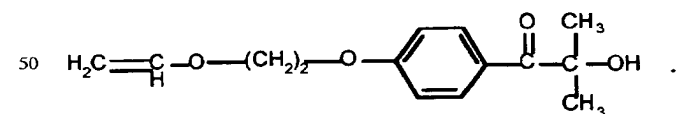
oder



Die folgenden Beispiele sind in Radcure '86, Conference Proceedings, 4-43 bis 4-54 von W. Bäumer et al. beschrieben



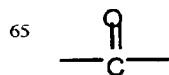
G. Wehner et al. berichten in Radtech '90 North America über



Die Bedeutung der Substituenten in den verschiedenen Resten ist nachstehend erläutert.

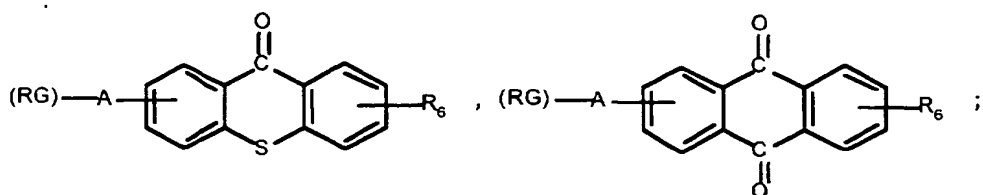
C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl ist linear oder verzweigt und ist beispielsweise, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>- oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl.

Beispiele sind Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, iso-Butyl, tert-Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, 2,4,4-Trimethyl-pentyl, 2-Ethylhexyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl oder Dodecyl insbesondere z. B. Methyl oder Butyl.

C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl und C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl sind ebenfalls linear oder verzweigt und haben z. B. die oben angegebenen Bedeutungen bis zur entsprechenden Anzahl der C-Atome. C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl-Substituenten für Benzoyl oder Phenyl sind, insbesondere C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, z. B. Methyl oder Butyl.Halogen bedeutet Fluor, Chlor, Brom und Iod, insbesondere Chlor und Brom, vorzugsweise Chlor. Falls R<sub>1</sub> für eine Gruppe (A) steht, und zwei zur Carbonylgruppe orthoständige Reste R<sub>2</sub> zusammen auch für -S- oder

stehen, so ergeben sich beispielsweise Strukturen mit Thioxanthongrundkörper oder Anthrachinongrundkörper





C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkanoyl ist linear oder verzweigt und ist, zum Beispiel C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkanoyl. Beispiele sind Formyl, Acetyl, Propionyl, Butanoyl, Isobutanoyl, Pentanoyl oder Hexanoyl, vorzugsweise Acetyl.

C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkanoyl hat die vorstehend angegebenen Bedeutungen bis zur entsprechenden Anzahl der C-Atome.

C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkoxy steht für lineare oder verzweigte Reste und ist beispielsweise C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>- oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy. Beispiele sind Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy, n-Butyloxy, sec-Butyloxy, iso-Butyloxy, tert-Butyloxy, Pentyloxy, Hexyloxy, Heptyloxy, 2,4,4-Trimethylpentyloxy, 2-Ethylhexyloxy, Octyloxy, Nonyloxy, Decyloxy oder Dodecyloxy, insbesondere Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy, n-Butyloxy, sec-Butyloxy, iso-Butyloxy, tert-Butyloxy, vorzugsweise Methoxy.

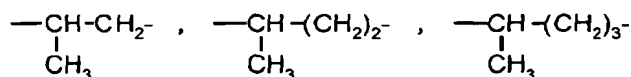
C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy und C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy sind ebenfalls linear oder verzweigt und haben z. B. die oben angegebenen Bedeutungen bis zur entsprechenden Anzahl der C-Atome.

C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylthio steht für lineare oder verzweigte Reste und ist beispielsweise C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio. Beispiele sind Methylthio, Ethylthio, Propylthio, Isopropylthio, n-Butylthio, sec-Butylthio, iso-Butylthio, tert-Butylthio, Pentylthio oder Hexylthio, insbesondere Methylthio, Ethylthio, Propylthio, Isopropylthio, n-Butylthio, sec-Butylthio, iso-Butylthio, tert-Butylthio, vorzugsweise Methylthio.

C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio ist ebenfalls linear oder verzweigt und hat z. B. die oben angegebenen Bedeutungen bis zur entsprechenden Anzahl der C-Atome.

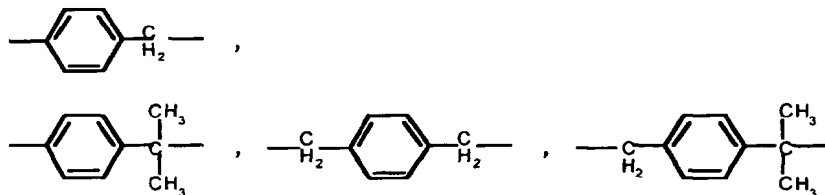
Mit Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylthio oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy substituierte Reste Phenyl oder Benzoyl sind z. B. ein- bis fünffach, z. B. ein-, zwei- oder dreifach, insbesondere zwei- oder dreifach am Phenylring substituiert. Bevorzugt sind z. B. 2,4,6-Trimethylbenzoyl, 2,6-Dichlorbenzoyl, 2,6-Dimethylbenzoyl oder 2,6-Dimethoxybenzoyl.

C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylen und C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylen sind lineares oder verzweigtes Alkylen, beispielsweise C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylen, wie z. B. Methylen, Ethylen, Propylen, Isopropylen, n-Butylen, sec-Butylen, iso-Butylen, tert-Butylen, Pentylen oder Hexylen. Bevorzugt ist C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylen, z. B. Ethylen oder Butylen,



oder -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, sowie Methylen und Ethylen.

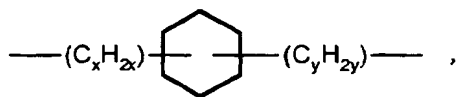
Phenylen-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylen steht für Phenylen, welches in einer Position des aromatischen Ringes mit C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylen substituiert ist, während C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylen-Phenylen-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylen für Phenylen steht, welches in zwei Positionen des Phenylrings mit C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylen substituiert ist. Die Alkylenreste sind dabei jeweils linear oder verzweigt und haben z. B. die vorstehend angegebenen Bedeutungen bis zur entsprechenden Anzahl der C-Atome. Beispiele sind



usw.

Die Alkylengruppen können jedoch ebenso an anderen Stellen des Phenylrings positioniert sein, z. B. auch in 1,3-Stellung.

Cycloalkylen ist z. B. C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-, C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkylen, beispielsweise, Cyclopropylen, Cyclopentylen, Cyclohexylen, Cyclooctylen, Cyclododecylen, insbesondere Cyclopentylen und Cyclohexylen, vorzugsweise Cyclohexylen. C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkylen steht jedoch ebenfalls für strukturelle Einheiten wie



worin x und y unabhängig voneinander 0-6 bedeuten und die Summe von x + y ≤ 6 ist, oder



worin x und y unabhängig voneinander 0-7 sind und die Summe von x + y ≤ 7 ist. Phenylen bedeutet 2,4-, 1,2- oder 1,3-Phenylen, insbesondere 1,4-Phenylen.

C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-Alkenyl-Reste können ein- oder mehrfach ungesättigt, sowie linear oder verzweigt sein und sind beispiels-

weise C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>- oder C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkenyl. Beispiele sind Allyl, Methallyl, 1,1-Dimethylallyl, 1-Butenyl, 2-Butenyl, 1,3-Pentadienyl, 1-Hexenyl, 1-Octenyl, Decenyl oder Dodecenyl, insbesondere Allyl.

Bilden R<sub>7</sub> und R<sub>8</sub> zusammen C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylen, so stellen sie gemeinsam mit dem C-Atom, an welches sie gebunden sind einen C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkylring dar. C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl ist zum Beispiel Cyclopropyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, insbesondere Cyclopentyl und Cyclohexyl, vorzugsweise Cyclohexyl.

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> C = CR<sub>3</sub> bedeutet z. B. -CH=CH<sub>2</sub> oder -C(CH<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub>, bevorzugt -CH=CH<sub>2</sub>.

Die Photoinitiatoren können nach Abschalten der Niedertemperatur-Plasmaentladung zum Beispiel auf einer heizbaren Vorrichtung im Vakuum verdampft werden, so dass sie sich auf dem behandelten Werkstück niederschlagen und dort mit Radikalstellen reagieren. Die Verdampfung kann als Feststoff, Schmelze oder mit einem geeigneten Lösungsmittel erfolgen, wobei der Dampfdruck des Lösungsmittels bevorzugt nahe bei dem des Photoinitiators liegt.

Im Falle einer Corona Entladung unter atmosphärischen Bedingungen kann der Photoinitiator auch durch Aufsprühen aus einer Lösung aufgebracht werden. Vorzugsweise geschieht dies möglichst unmittelbar anschliessend an die Corona Entladung, beispielsweise bei einem kontinuierlichen Verfahren durch Düsen hinter der Entladungszone.

Im Anschluss an das Aufbringen des Photoinitiators kann das Werkstück gelagert werden oder direkt weiter verarbeitet werden, wobei eine strahlungshärtbare Lackschicht, enthaltend ethylenisch ungesättigte Bindungen, mittels bekannter Technologie aufgebracht wird. Dies kann mittels Giessen, Tauchen, Sprühen, Streichen, Rakeln, Walzen oder Schleudern geschehen.

Unter UV/VIS Strahlung soll im Rahmen der vorliegenden Erfindung elektromagnetische Strahlung im Wellenlängenbereich von 250 nm bis 450 nm verstanden werden. Bevorzugt ist der Bereich von 305 nm bis 450 nm. Geeignete Lampen sind dem Fachmann bekannt und im Handel erhältlich.

Wird als fest haftende Schicht (seed layer) eine metallische, metalloxidische oder halbmatalloxidische Schicht aufgebracht, so handelt es sich bevorzugt um folgende Metalle: Gold, Silber, Platin, Palladium, Chrom, Molybdän, Aluminium oder Kupfer, besonders bevorzugt Aluminium und Kupfer. Bevorzugt sind weiterfolgende Halbmetall- und Metalloxide: Aluminiumoxid, Chromoxid, Eisenoxid, Kupferoxid und Siliziumoxid.

Die Metalle, Halbmetall- oder Metalloxide werden dabei unter Vakuumbedingungen verdampft und auf dem mit Photoinitiator vorbeschichteten Substrat abgeschieden. Die Tiegeltemperaturen für den Verdampfungsprozess hängen vom verwendeten Metall ab und betragen bevorzugt 300 bis 2000°C, besonders bevorzugt 800 bis 1800°C.

Die metallisch beschichteten Substrate sind geeignet für flexible Leiterplattenanwendungen, Diffusionssperrschichten, elektromagnetische Abschirmungen oder sie bilden dekorative Elemente.

Das Verfahren kann in einem weiten Druckbereich ausgeführt werden, wobei sich die Entladungscharakteristik mit zunehmendem Druck vom reinen Niedertemperatur-Plasma in Richtung Corona Entladung verschiebt und schliesslich bei atmosphärischem Druck von ca. 1000–1100 mbar in eine reine Corona-Entladung übergeht.

Bevorzugt wird das Verfahren bei einem Prozessdruck von 10<sup>-6</sup> mbar bis zu atmosphärischem Druck durchgeführt (1013 mbar), besonders bevorzugt im Bereich von 10<sup>-4</sup> bis 10<sup>-2</sup> mbar als Plasmaverfahren und bei atmosphärischem Druck als Corona-Verfahren.

Bevorzugt wird das Verfahren so durchgeführt, dass als Plasmagas ein Inertgas oder ein Gemisch eines Inertgases mit einem Reaktivgas verwendet wird.

Wird eine Corona-Entladung eingesetzt, so wird als Gas bevorzugt Luft verwendet.

Besonders bevorzugt werden He, Ar, Kr, Xe, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> oder H<sub>2</sub>O einzeln oder als Gemisch als Plasmagase verwendet.

Bevorzugt beträgt die Temperatur, bei welcher der Photoinitiator im Vakuum verdampft wird, zwischen 20°C und 250°C, besonders bevorzugt 40°C bis 150°C.

Bevorzugt weist die abgeschiedene Photoinitiatorschicht die Dicke von einer monomolekularen Schicht bis zu 100 nm auf, besonders bevorzugt 10 nm bis 60 nm.

Bevorzugt erfolgt die Plasmabehandlung des anorganischen oder organischen Substrats a) von 1 s bis 300 s, besonders bevorzugt 10 s bis 200 s.

Die Abscheidung des Photoinitiators im Prozessschritt b) erfolgt im Vakuum bevorzugt von 1 s bis 10 Minuten.

Wird eine Corona-Entladung durchgeführt, so wird bevorzugt eine Lösung oder Schmelze des Photoinitiators direkt im Anschluss an die Entladungszone aufgesprüht. Die Corona Entladung kann auch unter Schutzgasatmosphäre durchgeführt werden.

Ist das Substrat mit einer Plasma- oder Corona-Entladung vorbehandelt worden, so hängt die Weiterverarbeitungszeit von der Lebensdauer der gebildeten Radikale auf der Oberfläche ab. Grundsätzlich gilt, dass es vorteilhaft ist so rasch wie möglich den Photoinitiator aufzubringen, da am Anfang eine hohe Zahl reaktiver Radikale an der Oberfläche für die Pfropfreaktion vorliegen. Für viele Zwecke kann es aber auch akzeptabel sein, den Reaktionsschritt b) mit einer zeitlichen Verzögerung durchzuführen. Bevorzugt jedoch wird der Verfahrensschritt b) unmittelbar oder innerhalb von 10 Stunden nach dem Verfahrensschritt a) durchgeführt wird.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von Photoinitiatoren, enthaltend eine oder mehrere ethylenisch ungesättigte Gruppen, zur Herstellung haftfester Beschichtungen auf einem anorganischen oder organischen Substrat, dadurch gekennzeichnet, dass man in einem ersten Schritt

a) auf das anorganische oder organische Substrat ein Niedertemperatur-Plasma oder eine Corona-Entladung einwirken lässt, anschliessend das Plasma oder die Corona-Entladung abschaltet, in einem weiteren Schritt

b) einen oder mehrere Photoinitiatoren, enthaltend mindestens eine ethylenisch ungesättigte Gruppe, unter Vakuum oder bei Normaldruck auf das anorganische oder organische Substrat aufbringt und mit den dort entstandenen Radikalstellen reagieren lässt, und

c) auf das so mit Photoinitiator vorbeschichtete Substrat ein Metall, Halbmetall- oder Metalloxid aus der Gasphase abscheidet und nachträglich durch Belichtung durch die nachfolgend aufgebrachte Schicht hindurch einen besonders ausgeprägten Haftvermittlereffekt erzeugt.

Ebenfalls Gegenstand der Erfindung sind haftfeste Metallisierungen, erhältlich nach dem vorstehend beschriebenen Verfahren.

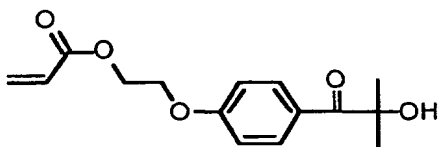
Derartige haftfeste Beschichtungen sind sowohl als Barrierschichten, als Bekeimungsmaterial für nachfolgende galvanische Abscheidungen für Leiterplatten oder auch als elektromagnetische Abschirmungen einsetzbar.

Das nachstehenden Beispiel erläutert die Erfindung.

#### Beispiel 1

Die Plasmabehandlung erfolgt in einem handelsüblichen Parallelplattenreaktor bei 40 kHz. Als Substrat wird eine 5 mm dicke Teflon®-Folie verwendet.

Ein solches Substrat wird bei  $3 \cdot 10^{-2}$  mbar für 20 Sekunden einem Argon Plasma, ein weiteres Substrat einem Argon/O<sub>2</sub> Plasma (75/25) unterzogen, wobei die Substrate jeweils auf einem Halter so angeordnet sind, dass nur eine Seite dem Plasma ausgesetzt wird. Das Plasma wird abgeschaltet und der Druck auf  $2 \cdot 10^{-4}$  mbar abgesenkt. In der Plasmakammer wird in einem heizbaren Tiegel der Photoinitiator der nachstehend aufgeführten Strukturformel



bei 50–52°C in 180 Sekunden verdampft, wobei eine Schichtdicke von ca. 30 nm erreicht wird. Die Dickenmessung erfolgt mittels eines handelsüblichen Schwingquarzes.

Nach Auftrag der Photoinitiatorschicht wird im selben Reaktor eine Cu-Schicht in einem thermischen Verdampfungsprozess bei einem Druck von  $2 \cdot 10^{-4}$  mbar abgeschieden. Dabei ist die Photoinitiatorschicht keiner UV-Strahlung ausgesetzt. Die Tiegeltemperatur beträgt 1500–1600°C. Innerhalb einer Minute wird dabei eine Schicht von ca. 1 µm Schichtdicke abgeschieden.

Die Hälfte der mit Cu beschichteten Substrate wird in einem Prozessor der Fa. AETEK mit zwei 80 W/cm<sup>2</sup> Quecksilbermitteldruck-Lampen bei einer Bandgeschwindigkeit von 3 m/min nacheinander belichtet.

Die Haftfestigkeit wird mittels Gitterschnitt und Klebebandabriss bestimmt.

Bei den nicht belichteten Proben wird ein vollständiger Abriss der Cu-Schicht beobachtet.

Bei den belichteten Proben werden nur minimale Metallsegmente an den Kreuzschnitten abgelöst. Die Kupferschicht lässt sich vom Substrat durch einen Abrisstest mittels Tesa-Klebeband nicht mehr ablösen.

Bei dem mit Ar/O<sub>2</sub> behandelten Substrat wird eine geringfügig bessere Haftung beobachtet. Nach 10 Tagen Belichtung am Sonnenlicht bleiben die hervorragenden Haftwerte erhalten.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung haftfester Beschichtungen auf einem anorganischen oder organischen Substrat, **dadurch gekennzeichnet**, dass man in einem ersten Schritt

a) auf das anorganische oder organische Substrat ein Niedertemperatur-Plasma oder eine Corona-Entladung einwirken lässt, anschliessend das Plasma oder die Corona-Entladung abschaltet, in einem weiteren Schritt

b) einen oder mehrere Photoinitiatoren, enthaltend mindestens eine ethylenisch ungesättigte Gruppe, unter Vakuum oder bei Normaldruck auf das anorganische oder organische Substrat aufbringt und mit den dort entstandenen Radikalstellen reagieren lässt, und

c) auf das so mit Photoinitiator vorbeschichtete Substrat ein Metall, Halbmetall- oder Metalloxid aus der Gasphase abscheidet und nachträglich durch Belichtung durch die nachfolgend aufgebrachte Schicht hindurch einen besonders ausgeprägten Haftvermittlereffekt erzeugt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das anorganische oder organische Substrat in Form eines Pulvers, einer Faser, einer Folie oder als dreidimensionales Werkstück vorliegt.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das anorganische oder organische Substrat ein thermoplastisches, elastomeres, strukturvernetztes oder vernetztes Polymer, ein Metalloxid, ein Glas oder ein Metall ist.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Photoinitiator eine Verbindung der Formel I oder Ia ist

(RG)-A-(IN) (I),

(IN)-A-(RG')-A-(IN) (Ia),

worin

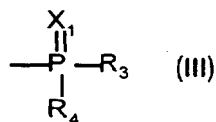
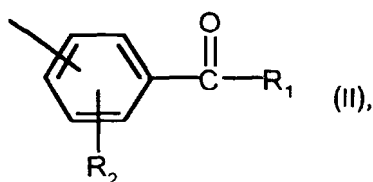
(IN) eine Photoinitiatorgrundstruktur ist,

A für eine Spacergruppe oder eine Einfachbindung steht,

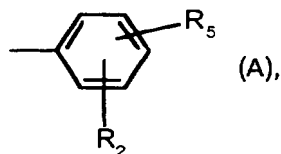
(RG) mindestens eine funktionelle ethylenisch ungesättigte Gruppe bedeutet, und

(RG') für einen zweiwertigen Rest, der mindestens eine funktionelle ethylenisch ungesättigte Gruppe enthält, steht.

5. Verfahren nach Anspruch 4, worin in den Verbindungen der Formel I oder Ia (IN) eine Photoinitiatorgrundstruktur der Formel (II) oder (III) ist

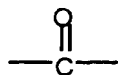


R<sub>1</sub> eine Gruppe (A), (B) oder (III) darstellt.



-CR<sub>6</sub>R<sub>7</sub>R<sub>8</sub> (B);

R<sub>2</sub> für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, Halogen, die Gruppe (RG)-A- oder, falls R<sub>1</sub> für eine Gruppe (A) steht, zwei zur Carbonylgruppe orthoständige Reste R<sub>2</sub> zusammen auch für -S- oder

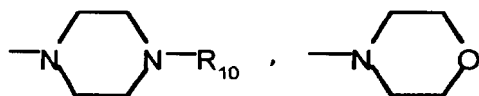


stehen können;

R<sub>3</sub> und R<sub>4</sub> unabhängig voneinander C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkanoyl, Phenyl oder Benzoyl ist, wobei die Reste Phenyl oder Benzoyl, jeweils gegebenenfalls mit Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylthio oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy substituiert sind;

R<sub>5</sub> Wasserstoff, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkoxy oder die Gruppe (RG)-A- bedeutet;

R<sub>6</sub> OR<sub>9</sub> oder N(R<sub>9</sub>)<sub>2</sub> ist oder für



oder SO<sub>2</sub>R<sub>9</sub> steht;

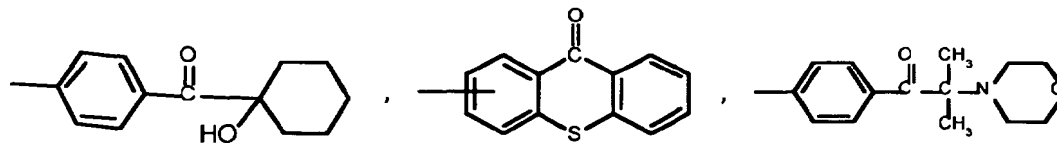
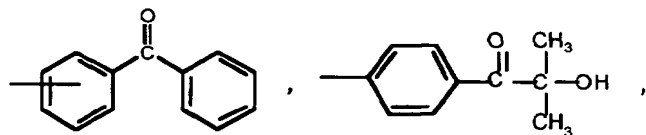
R<sub>7</sub> und R<sub>8</sub> jeweils unabhängig voneinander H, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-Alkenyl, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkoxy, Phenyl, Benzyl oder zusammen C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylen sind;

R<sub>9</sub> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkanoyl ist;

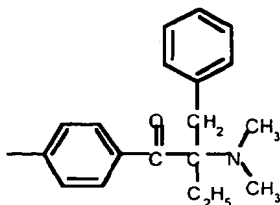
R<sub>10</sub> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl oder Phenyl ist; und

X<sub>1</sub> Sauerstoff oder Schwefel bedeutet.

6. Verfahren nach Anspruch 4, worin in den Verbindungen der Formel I oder Ia (IN) eine Gruppe



oder



ist.

7. Verfahren nach Anspruch 4, worin in den Verbindungen der Formel I oder Ia

A für eine Spacergruppe  $-Z-[(A_1)_a-Y]_c-[(A_2)_b-X]_d$  steht;

X, Y und Z, jeweils unabhängig voneinander für eine Einfachbindung,  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-N(R_{10})-$ ,  $-(CO)-$ ,  $-(CO)O-$ ,  $-(CO)N(R_{10})-$ ,  $-O-(CO)-$ ,  $-N(R_{10})-(CO)-$  oder  $-N(R_{10})-(CO)O-$  stehen;

$A_1$  und  $A_2$  unabhängig voneinander  $C_1$ - $C_4$ -Alkylen,  $C_3$ - $C_{12}$ -Cycloalkylen, Phenylen, Phenylen- $C_1$ - $C_4$ -Alkylen oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkylen-Phenyl- $C_1$ - $C_4$ -Alkylen bedeuten;

a, b, c und d unabhängig voneinander für die Zahlen 0 bis 4 stehen; und

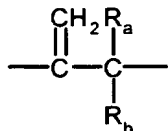
$R_{10}$  wie vorstehend definiert ist.

8. Verfahren nach Anspruch 7, worin in den Verbindungen der Formel I oder Ia A eine Spacergruppe  $-Z-[(CH_2)_a-Y]_c-[(CH_2)_b-X]_d$  ist, worin X, Y, Z, a, b, c und d die vorstehend angegebenen Bedeutungen haben.

9. Verfahren nach Anspruch 4, worin in den Verbindungen der Formel I oder Ia

$(RG)$  für  $R_cR_bC = CR_a$  steht,

$(RG')$



ist, und

$R_a$ ,  $R_b$ ,  $R_c$  jeweils H oder  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl, insbesondere H oder  $CH_3$ , bedeuten.

10. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eines der ethylenisch ungesättigten Monomeren oder Oligomeren der Zusammensetzung ein mono-, di-, tri- oder tetra-funktionelles Acrylat oder Methacrylat ist.

11. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung, enthaltend mindestens ein ethylenisch ungesättigtes Monomer oder Oligomer, mindestens einen weiteren Photoinitiator oder Coinitiator für die Härtung mit UV/VIS Strahlung enthält.

12. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Prozessdruck von  $10^{-6}$  mbar bis atmosphärischem Druck beträgt.

13. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Plasmagas ein Inertgas oder ein Gemisch eines Inertgases mit einem Reaktivgas verwendet wird.

14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass  $N_2$ , He, Ar, Kr, Xe,  $O_2$  oder  $H_2O$  einzeln oder als Gemisch verwendet werden.

15. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur, bei welcher der Photoinitiator verdampft wird, zwischen  $20^\circ C$  und  $250^\circ C$  beträgt.

16. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die abgeschiedene Photoinitiatorschicht oder die Metallschicht die Dicke von einer monomolekularen Schicht bis zu 1000 nm aufweist.

17. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Plasmabehandlung a) von 1 s bis 300 s erfolgt.

18. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Abscheidung des Photoinitiators b) von 1 s bis 60 Min. erfolgt.

19. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Verfahrensschritt b) unmittelbar oder innerhalb von 10 Stunden nach dem Verfahrensschritt a) durchgeführt wird.

20. Verwendung von Photoinitiatoren, enthaltend eine oder mehrere ethylenisch ungesättigte Gruppen, zur Herstellung haftfester Beschichtungen auf einem anorganischen oder organischen Substrat, dadurch gekennzeichnet, dass man in einem ersten Schritt

a) auf das anorganische oder organische Substrat ein Niedertemperatur-Plasma oder eine Corona-Entladung einwirken lässt, anschliessend das Plasma oder die Corona-Entladung abschaltet, in einem weiteren Schritt,

b) einen oder mehrere Photoinitiatoren, enthaltend mindestens eine ethylenisch ungesättigte Gruppe, unter Vakuum oder bei Normaldruck auf das anorganische oder organische Substrat aufbringt und mit den dort entstandenen Radikalstellen reagieren lässt, und

c) auf das so mit Photoinitiator vorbeschichtete Substrat ein Metall, Halbmetall- oder Metalloxid aus der Gasphase abscheidet und nachträglich durch Belichtung durch die nachfolgend aufgebrachte Schicht hindurch einen besonders ausgeprägten Haftvermittlereffekt erzeugt.

21. Haftfeste Beschichtungen, erhältlich nach einem Verfahren gemäss Anspruch 1.

- Leerseite -